

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Jc921 U.S. PRO
09/710892
11/14/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-293980

出 願 人

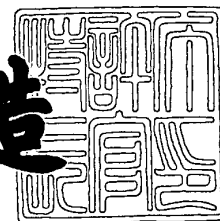
Applicant(s):

東海ゴム工業株式会社

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3088171

【書類名】 特許願

【整理番号】 POK-00-046

【提出日】 平成12年 9月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 F16L 11/04

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市大字北外山字哥津 3 6 0 0 番地 東海ゴム
工業株式会社内

 【氏名】 伊藤 弘昭

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市大字北外山字哥津 3 6 0 0 番地 東海ゴム
工業株式会社内

 【氏名】 飯尾 真治

【特許出願人】

 【識別番号】 000219602

 【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100097733

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 北川 治

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 平成11年特許願第325992号

 【出願日】 平成11年11月16日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 049766

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806932

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料系ホース

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂を用いた単層又は複層の内層と、熱可塑性樹脂を用いた単層又は複層の外層とからなる複層構造を備え、前記内層と外層とを構成する各層が共押出し成形された燃料系ホースであって、

前記共押出し成形された各層の構成材料の溶融粘度が、 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 単位での測定値において、いずれの2層を対比しても相対的に1:40以下の比率とされていることを特徴とする燃料系ホース。

【請求項2】 前記内層を構成するフッ素樹脂がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)又はテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド3元共重合体(THV)であることを特徴とする請求項1に記載の燃料系ホース。

【請求項3】 前記内層が単層である場合において、その構成材料であるフッ素樹脂が、次の1)及び/又は2)の条件を備えていることを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれかに記載の燃料系ホース。

- 1) 有効量の導電性配合剤が添加されている。
- 2) 外層の熱可塑性樹脂と反応可能な所定の反応性官能基を含んでいる。

【請求項4】 前記内層が複層である場合において、次の3)及び/又は4)の条件を備えていることを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれかに記載の燃料系ホース。

- 3) 内層の内側層の構成材料であるフッ素樹脂には、有効量の導電性配合剤が添加されている。
- 4) 内層の外側層の構成材料であるフッ素樹脂は、外層の熱可塑性樹脂と反応可能な所定の反応性官能基を含んでいる。

【請求項5】 前記単層である外層を構成し、又は複層である外層の各層を構成する熱可塑性樹脂が、次の5)又は6)のいずれかから任意に選択されたものであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の燃料系ホース。

5) ポリアミド。

6) ポリエチレン, ポリプロピレン, エチレン-プロピレン共重合体もしくはオレフィン系の熱可塑性エラストマー。

【請求項6】 前記5)のポリアミドが、PA11, PA12, PA6/12共重合体, PA612又はオレフィン変性PA6から選ばれたポリアミドであることを特徴とする請求項5に記載の燃料系ホース。

【請求項7】 前記単層である外層の構成材料がポリアミドである場合において、該ポリアミドが、 4×10^{-5} g当量/g以上のアミノ基を含有していることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載の燃料系ホース。

【請求項8】 前記複層である外層における内側層の構成材料がポリアミドである場合において、該ポリアミドが、 4×10^{-5} g当量/g以上のアミノ基を含有していることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載の燃料系ホース。

【請求項9】 前記単層である外層の構成材料、又は複層である外層における内側層の構成材料がポリアミドである場合において、該ポリアミドが、1, 8-ジアザビシクロ-(5, 4, 0)-ウンデセン-7塩(DBU塩)を含有していることを特徴とする請求項7又は請求項8に記載の燃料系ホース。

【請求項10】 前記共押出し成形された外層の外周に、保護層として適当な任意の樹脂材料又はゴム材料からなり、かつ、次の7), 8)のいずれかの方法により形成された保護層を備えることを特徴とする請求項1～請求項9のいずれかに記載の燃料系ホース。

7) その構成材料が、請求項1に規定する相対的溶融粘度の範囲内に含まれる樹脂材料である場合には、前記内層及び外層との共押出し成形を含む任意の樹脂層形成方法。

8) その構成材料が、上記7)に規定する材料以外の材料である場合には、前記内層及び外層との共押出し成形を除く任意の樹脂層又はゴム層形成方法。

【請求項11】 前記燃料系ホースが、その少なくとも一部にコルゲート管形状を備えたものであることを特徴とする請求項1～請求項10のいずれかに記載の燃料系ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料系ホースに関し、更に詳しくは、フッ素樹脂を用いた単層又は複層の内層と、熱可塑性樹脂を用いた単層又は複層の外層とからなる複層構造を少なくとも備え、前記内層と外層とを構成する各層の構成材料が共押出し成形された燃料系ホースに関する。

【0002】

【従来の技術】

米国を始め、我が国内や欧州等においても、環境問題等との関連から、自動車からの燃料蒸散規制は益々厳しくなって来ており、この点に対して寄与率の高い燃料系ホースにおいてもその対策が求められている。従って近年、炭化水素に対するバリア性の高いフッ素樹脂をバリア層として内層に用いた燃料系ホースが種々提案されている。

【0003】

例えば、特開平5-164273号公報、特開平7-173446号公報、特開平10-311461号公報には、内層がフッ素樹脂たるエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)からなり、外層がポリアミド等の熱可塑性樹脂からなる2層構造の燃料系ホースが開示されている。又、アメリカ合衆国特許(USP)第5884671号公報や、同第5884672号公報には、内層がETFEからなる所定の3層構造の燃料系ホースが開示されている。

【0004】

そしてこれらフッ素樹脂層を含む複層構造の燃料系ホースを成形するに当たり、層間の接着性や製造効率等の点からは、既に押出された特定層の固化をまって次の特定層をこれと同心状に押出し、両者の接着を図ると言う「クロス押出し成形」によるよりも、複層構造の各層を同心状に同時に押出して熔融状態下に接着すると言う「共押出し成形」による方が有利であると考えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら本願発明者の研究によれば、上記のようなフッ素樹脂層を含む複層構造のホースを共押出し成形したとき、内層のフッ素樹脂層や外層のポリアミド層等の壁部厚さが円周上で不均一（全体的に偏心した円筒形となることによる不均一、又は壁部の一部や全体が波打ち状等のランダムな凹凸を伴うことによる不均一）になる場合が多い。

【0006】

そしてこのような壁部厚さの不均一が原因となって、バリア層壁部の薄い部分からの燃料透過量が大きくなるためにホース全体の燃料バリア性が低下するだけでなく、内-外層の接着力も部分的なバラツキが大きくなり結果的に層間接着性が不良となる、と言う不具合を伴うことが分かった。

【0007】

更に本願発明者は、上記のような壁部厚さの不均一が、共押出し成形時の各層の溶融粘度差に起因することを実験的に究明した。即ち、フッ素樹脂は本来的に溶融粘度の非常に高い材料である一方、例えばポリアミド樹脂はかなり溶融粘度の低い材料であるため、その大きな溶融粘度差から上記のような不具合が起こるのである。

【0008】

又、燃料系ホースの内層であるフッ素樹脂層に帯電防止（スパーク発生防止）のためにカーボンブラックや金属粉等の導電性配合剤を添加すると、フッ素樹脂の溶融粘度が更に高くなり、溶融粘度差が一層拡大して、上記不具合も一層顕著になる。一方、燃料系ホースを押出した後、その少なくとも一部にコルゲート管形状を形成する場合、上記バリア性の低下や層間接着性不良の不具合が一層拡大する傾向がある。

【0009】

そこで本発明は、このような燃料系ホースにおける、共押出し成形時の各層の溶融粘度差に起因する上記不具合を解消することを、解決すべき課題とする。本願発明者は、共押出し成形された各層構成材料の溶融粘度比を、 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 単位の測定値で1:40以下の比率に押さえ込むと、上記壁部厚さの不均一を実質的に無視できる程度に抑制できること、上記層間接着性不良の不具合に関しては、更

に別途の接着力向上手段を施すことが一層有効であること、等を見出して、本願発明を完成した。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

（第 1 発明の構成）

上記課題を解決するための本願第 1 発明（請求項 1 に記載の発明）の構成は、フッ素樹脂を用いた単層又は複層の内層と、熱可塑性樹脂を用いた単層又は複層の外層とからなる複層構造を備え、前記内層と外層とを構成する各層が共押出し成形された燃料系ホースであって、前記共押出し成形された各層の構成材料の熔融粘度が、 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 単位での測定値において、いずれの 2 層を対比しても相対的に 1 : 4 0 以下の比率とされている、燃料系ホースである。

【 0 0 1 1 】

（第 2 発明の構成）

上記課題を解決するための本願第 2 発明（請求項 2 に記載の発明）の構成は、前記第 1 発明に係る内層を構成するフッ素樹脂がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）又はテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド 3 元共重合体（THV）である、燃料系ホースである。

【 0 0 1 2 】

（第 3 発明の構成）

上記課題を解決するための本願第 3 発明（請求項 3 に記載の発明）の構成は、前記第 1 発明又は第 2 発明に係る内層が単層である場合において、その構成材料であるフッ素樹脂が、次の 1）及び／又は 2）の条件を備えている、燃料系ホースである。

- 1）有効量の導電性配合剤が添加されている。
- 2）外層の熱可塑性樹脂と反応可能な所定の反応性官能基を含んでいる。

【 0 0 1 3 】

（第 4 発明の構成）

上記課題を解決するための本願第 4 発明（請求項 4 に記載の発明）の構成は、

前記第1発明又は第2発明に係る内層が複層である場合において、次の3)及び／又は4)の条件を備えている、燃料系ホースである。

3) 内層の内側層の構成材料であるフッ素樹脂には、有効量の導電性配合剤が添加されている。

4) 内層の外側層の構成材料であるフッ素樹脂は、外層の熱可塑性樹脂と反応可能な所定の反応性官能基を含んでいる。

【0014】

(第5発明の構成)

上記課題を解決するための本願第5発明(請求項5に記載の発明)の構成は、前記第1発明～第4発明に係る、単層である外層を構成し、又は複層である外層の各層を構成する熱可塑性樹脂が、次の5)又は6)のいずれかから任意に選択されたものである、燃料系ホースである。

5) ポリアミド。

6) ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体もしくはオレフィン系の熱可塑性エラストマー。

【0015】

(第6発明の構成)

上記課題を解決するための本願第6発明(請求項6に記載の発明)の構成は、前記第5発明に係る5)のポリアミドが、PA11、PA12、PA6/12共重合体、PA612又はオレフィン変性PA6から選ばれたポリアミドである、燃料系ホースである。

【0016】

(第7発明の構成)

上記課題を解決するための本願第7発明(請求項7に記載の発明)の構成は、前記第1発明～第6発明に係る、単層である外層の構成材料がポリアミドである場合において、該ポリアミドが、 4×10^{-5} g当量/g以上のアミノ基を含有している、燃料系ホースである。

【0017】

(第8発明の構成)

上記課題を解決するための本願第8発明（請求項8に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第6発明に係る複層である外層における内側層の構成材料がポリアミドである場合において、該ポリアミドが、 4×10^{-5} g当量/g以上のアミノ基を含有している、燃料系ホースである。

【0018】

（第9発明の構成）

上記課題を解決するための本願第9発明（請求項9に記載の発明）の構成は、前記第7発明に係る単層である外層の構成材料、又は第8発明に係る複層である外層における内側層の構成材料がポリアミドである場合において、該ポリアミドが、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン-7塩（DBU塩）を含有している、燃料系ホースである。

【0019】

（第10発明の構成）

上記課題を解決するための本願第10発明（請求項10に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第9発明に係る共押出し成形された外層の外周に、保護層として適当な任意の樹脂材料又はゴム材料からなり、かつ次の7）、8）のいずれかの方法により形成された保護管層を備える、燃料系ホースである。

7）その構成材料が、請求項1に規定する相対的溶融粘度の範囲内に含まれる樹脂材料である場合には、前記内層及び外層との共押出し成形を含む任意の樹脂層形成方法。

8）その構成材料が、上記7）に規定する材料以外の材料である場合には、前記内層及び外層との共押出し成形を除く任意の樹脂層又はゴム層形成方法。

【0020】

（第11発明の構成）

上記課題を解決するための本願第11発明（請求項11に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第10発明に係る燃料系ホースが、その少なくとも一部にコルゲート管形状を備えたものである、燃料系ホースである。

【0021】

【発明の作用・効果】

(第1発明の作用・効果)

第1発明においては、共押出し成形された各層の構成材料の溶融粘度が所定単位の測定値において相対的に1:40以下の比率とされているため、共押出し成形機の精度不足や共押出し工程の実施要領の悪さに基づく場合は別として、少なくとも各層の構成材料の溶融粘度差が大き過ぎることに起因して各層の壁部厚さが円周上で不均一になると言う問題は、良好に抑制される。

【0022】

従って、壁部厚さの不均一に基づく、フッ素樹脂を用いた内層のバリア性の低下や、内層-外層の接着性不良と言う不具合は、実質的に無視できる程度に低減される。

【0023】

なお、一般的には内層の構成材料（フッ素樹脂）の溶融粘度が高く、外層の構成材料の溶融粘度が低いと言う場合が多いと想定される。従って第1発明を実施するためには、ポリマーの分子量調整や充填剤の配合の調整等の各種の溶融粘度調整手段を用いて、通常は内層の構成材料の溶融粘度を低くし、及び/又は、外層の構成材料の溶融粘度を高くする、と言う処置が採用される。しかし、内層と外層との構成材料次第では、逆に内層の構成材料の溶融粘度を高くし、及び/又は、外層の構成材料の溶融粘度を低くする、と言う処置が採用される場合もあり得る。

【0024】

(第2発明の作用・効果)

内層を構成するフッ素樹脂には、燃料バリア性の高さ及び柔軟性等の理由から、特にETFEやTHVが好ましい。従って第2発明により、燃料系ホースの内層についての特に好ましい実施形態が提供される。

【0025】

(第3発明の作用・効果)

第3発明の1)のように、単層である内層を構成するフッ素樹脂に対して有効量の導電性配合剤が添加されている場合、内層における帯電が有効に防止されて、例えば燃料系ホースがファイバーネックホースやブリーザーホースである場合に

おける給油時のスパーク発生の懸念が低減される。

【 0 0 2 6 】

しかし反面、導電性配合剤の添加により、そのままではフッ素樹脂の溶融粘度が高くなる方向に変化して前記従来技術のような不具合を特に生じ易くなるが、第 1 発明のような溶融粘度調整を確実に実施しておれば、かかる不具合を確実に防止することができる。

【 0 0 2 7 】

第 3 発明の 2) のように、単層である内層を構成するフッ素樹脂が外層の熱可塑性樹脂と反応可能な所定の反応性官能基を含んでいる場合、該反応性官能基の反応により、共押出し成形された外層との接着力が一層強くなる。

【 0 0 2 8 】

(第 4 発明の作用・効果)

上記第 3 発明に比較して、内層が複層構造である場合においては、その内層の内側層の構成材料であるフッ素樹脂に有効量の導電性配合剤が添加され、及び／又は、その内層の外側層の構成材料であるフッ素樹脂が外層の熱可塑性樹脂と反応可能な所定の反応性官能基を含んでいることが合理的である。第 4 発明におけるその他の点の作用・効果は、上記第 3 発明と同様である。

【 0 0 2 9 】

(第 5 発明の作用・効果)

単層である外層を構成し、又は複層である外層の各層を構成する熱可塑性樹脂としては、耐候性、耐摩耗性、耐油性等の理由から、前記 5) 又は 6) の材料が特に好適である。

【 0 0 3 0 】

ポリアミドは、外層に接する前記フッ素樹脂が反応性官能基を含む場合において、これとの反応性の良好なアミノ基を元々備えており、かつ、構成モノマーの種類と量の選択によってそのアミノ基量を増量させることも容易であるため、とりわけ好ましい。

【 0 0 3 1 】

(第 6 発明の作用・効果)

第 5 発明における前記ポリアミドとしては、耐凍結防止剤性と言う理由から、PA 1 1, PA 1 2, PA 6 / 1 2 共重合体、PA 6 1 2 又はオレフィン変性 PA 6 から選ばれたポリアミドが特に好適である。

【 0 0 3 2 】

(第 7 発明の作用・効果)

単層である外層の構成材料がポリアミドである場合には、該ポリアミドが 4×10^{-5} g 当量 / g 以上のアミノ基を含有していると、とりわけ内層の構成材料が前記反応性官能基を備えている場合において内層との接着力が強くなる。

【 0 0 3 3 】

なお、ポリアミドのアミノ基量をこのように増量させる方法としては、平均分子量を維持してアミノ基量を増量させる各種の公知の方法を好ましく用いることができる。単にポリアミドの平均分子量を小さくするという方法は、元々高くしたいポリアミドの熔融粘度を逆に低くしてしまうので、注意が必要である。

【 0 0 3 4 】

(第 8 発明の作用・効果)

複層である外層における内側層（即ち、内層と接する外層構成要素）の構成材料がポリアミドである場合にも、該ポリアミドが 4×10^{-5} g 当量 / g 以上のアミノ基を含有していると、第 7 発明と同様な作用・効果を期待できる。

【 0 0 3 5 】

(第 9 発明の作用・効果)

第 9 発明のように、単層である外層を構成し、又は複層である外層における内側層を構成するポリアミドが DBU 塩を含有していると、内層との接着が更に促進される。

【 0 0 3 6 】

(第 1 0 発明の作用・効果)

本発明は、燃料系ホースにおける共押出し成形されるフッ素樹脂層と熱可塑性樹脂層との各層構成材料の熔融粘度差を所定の範囲に調整しようとするものであるから、更にその外側に任意の樹脂材料又はゴム材料からなる保護層を備えていても、本発明の目的は達成可能である。

【 0 0 3 7 】

そして、保護層の構成材料が、たまたま第 1 発明に規定する相対的溶融粘度の範囲内に含まれる樹脂材料である場合には、この樹脂材料と一緒に共押出し成形しても本発明の効果は阻害されないし、保護層の構成材料が、たまたまゴム材料や上記条件を備えない樹脂材料である場合には、共押出し成形以外の任意の手段で保護層を別途形成することにより、本発明の効果は阻害されない。

【 0 0 3 8 】

(第 1 1 発明の作用・効果)

前記したように、燃料系ホースを押出した後、その少なくとも一部にコルゲート管形状を形成する場合、前記従来技術における燃料バリア層のバリア性の低下や、層間接着性不良の不具合が一層拡大する傾向がある。従ってこのような形態の燃料系ホースにおいて、本発明の効果は特に有効に発揮される。

【 0 0 3 9 】

【発明の実施の形態】

次に、第 1 発明～第 1 1 発明の実施の形態について説明する。以下において単に「本発明」と言うときは第 1 発明～第 1 1 発明を一括して指している。

【 0 0 4 0 】

〔燃料系ホースの構成〕

本発明の燃料系ホースは、フッ素樹脂を用いた内層と熱可塑性樹脂を用いた外層とからなる複層構造を備え、その各層が共押出し成形されたものである。そして、共押出し成形された各層の構成材料の溶融粘度が、キャピラリーレオメーター等を用いた $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 単位での測定値において、相対的に 1 : 4 0 以下の比率とされていることを条件とする。この溶融粘度比率の条件は、下記のように内層及び／又は外層が 2 層以上の複層構造を備えることにより燃料系ホース全体として 3 層以上の複層構造となる場合には、その内の任意のいずれの 2 層を対比したときにも成立すべきものである。

【 0 0 4 1 】

前記外層の更に外周に、任意のホース構成要素、例えば保護層として適当な任意の樹脂材料又はゴム材料からなる保護層等を備えていても構わない。通常、こ

の保護層には上記の溶融粘度比率の条件は適用されないが、該保護層が上記内層及び外層と共押出し成形される樹脂層である場合においてのみ、上記の溶融粘度比率の条件が適用される。

【0042】

〔内層〕

内層を構成するフッ素樹脂の種類は限定されない。しかし、溶融粘度の低下即ち相対的に小さな溶融粘度差を図り易いフッ素樹脂、柔軟性の優れたフッ素樹脂、外層との接着性を強化し易いフッ素樹脂等がより好ましく、総合的に評価してETFEやTHVを特に好ましく用いることができる。

【0043】

ETFEにおいては、エチレン／テトラフルオロエチレンが70/30～30/70のモル比で共重合したものや、これに更にモノマーとしてフルオロオレフィン、フッ化ビニリデンやプロピレンの1種又は複数種が共重合したものが、特に好ましい。

【0044】

THVにおいては、テトラフルオロエチレン(X)/ヘキサフルオロプロピレン(Y)/ビニリデンフルオライド(Z)が、 $X+Y+Z=100$ であることを前提として、 $X=40\sim85$ / $Y=5\sim20$ / $Z=5\sim55$ のモル比で共重合したもの、とりわけ、 $X=60\sim85$ / $Y=5\sim20$ / $Z=5\sim35$ のモル比で共重合したものを、好ましく例示することができる。

【0045】

内層は、単層構造、種類の異なるフッ素樹脂からなる2層以上の複層構造、同一種類で配合剤の充填内容が異なるフッ素樹脂からなる2層以上の複層構造、のいずれとすることも可能である。

【0046】

単層構造の内層の構成材料であるフッ素樹脂、又は複層構造の内層における内側層の構成材料であるフッ素樹脂には、その溶融粘度が著しく上昇しない範囲で、例えばカーボンブラックやカーボンナノチューブ、金属粉等の導電性配合剤を添加することにより良好な導電性を具備させることが好ましい。このような導電

性の一つの目安として、 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗値とすることが挙げられる。

【0047】

単層構造の内層の構成材料であるフッ素樹脂、又は複層構造の内層における外側層の構成材料であるフッ素樹脂には、外層の熱可塑性樹脂と反応可能な所定の反応性官能基の1種又は2種以上を含ませることも好ましい。このような反応性官能基としては、カルボキシ基、カルボン酸の無水物残基（例えば、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、グルタコン酸無水物）、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基、エステル基、酸アミド基、アミノ基、加水分解性シリル基、シアノ基等を例示することができる。後述のように外層にポリアミドを用いる場合には、上記反応性官能基のうちアミノ基との反応性の良いカルボキシ基、カルボン酸の無水物残基、エポキシ基、水酸基等が、特に好ましい。

【0048】

このような反応性官能基を含ませる方法としては、不飽和モノカルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、オクタン酸、デセン酸、ドデセン酸、オレイン酸等）、フッ素含有不飽和モノカルボン酸（例えば、下記の「化1」～「化10」に示すもの）、不飽和ジカルボン酸（例えば、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸等）、不飽和アルコール（例えば、アリルアルコール、ブテノール、ペンテノール、ヘキセノール、ドデセノール等）、エポキシ基含有不飽和化合物（例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリルグリシジルエーテル等）を共重合モノマーとして共重合したり、グラフト可能な結合性基（例えば不飽和結合）と前記反応性官能基の両方を備えた化合物を、パーオキサイド等によるラジカル反応により、重合後のフッ素樹脂にグラフトする方法が好ましい。

【0049】

また、フッ素樹脂に反応性官能基を含ませる別の方法として、無水マレイン酸のようなエチレン系不飽和化合物の存在下でイオン化放射線を照射することも好ましい。

【0050】

【化1】



【0051】

【化2】



【0052】

【化3】



【0053】

【化4】



【0054】

【化5】



【0055】

【化6】



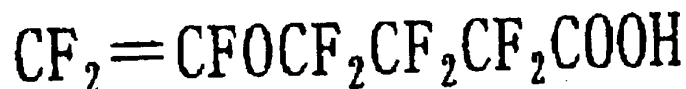
【0056】

【化7】



【0057】

【化8】



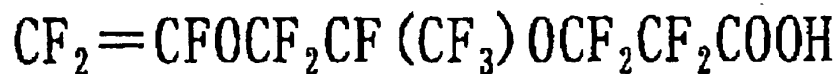
【0058】

【化9】



【0059】

【化10】



〔外層〕

外層を構成する熱可塑性樹脂の種類は限定されない。しかし、ポリアミド、又は、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体もしくはオレフィン系の熱可塑性エラストマーが好ましく、とりわけPA11、PA12、PA6/12共重合体、PA612又はオレフィン変性PA6から選ばれたポリ

アミドが好ましい。ポリアミドには、必要な柔軟性に応じて可塑剤が0～30%程度配合されたり、耐熱老化防止剤、加工助剤等が適宜配合される。熱可塑性樹脂としてのフッ素樹脂も使用可能であるが、これを用いることに余り大きなメリットはない。

【0060】

外層は、単層構造又は種類の異なる熱可塑性樹脂からなる2層以上の複層構造とすることが可能であり、更に、同一種類で配合剤の充填内容が異なる熱可塑性樹脂からなる2層以上の複層構造や、アミノ基含有量の異なる同一種のポリアミド材料からなる2層以上の複層構造とすることも可能である。

【0061】

単層構造の外層の構成材料であるポリアミド、又は複層構造の外層における内側層の構成材料であるポリアミドにおいて、そのアミノ基含有量を通常よりも多くすることも好ましい。これらのアミノ基は、特に内層の構成材料が前記反応性官能基を備える場合において、該内層との接着力を向上させる。アミノ基含有量の一つの目安として、 4×10^{-5} g当量/g以上のアミノ基を含有させることが挙げられる。

【0062】

アミノ基含有量を多くするためには、単にポリアミドの平均分子量を小さくする方法は余り好ましくない。平均分子量を維持しつつアミノ基含有量を多くする方法が好ましく、このような好ましい方法として、例えばメタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等のジアミン成分やその他のアミノ基化合物をポリアミドに溶融混合させたり、ポリアミドの重合後においてカルボキシル基をアミノ基により修飾（例えば、末端のカルボキシル基にジアミン化合物を結合させる）する、等の方法を挙げることができる。かかる目的に用いるアミノ基化合物としては、脂肪族ジアミン、脂肪族ポリアミン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-シクロヘキシル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を好ましく例示できる。

【0063】

更に、ポリアミドに有機アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩を添加すると、
 接着が促進される。

【0064】

有機アンモニウム塩の種類は限定されないが、例えばカルボン酸のDBU塩や
 フェノール樹脂のDBU塩等の各種のDBU塩を好ましく用いることができる。
 カルボン酸のDBU塩としては、ナフトエ酸のDBU塩やソルビン酸のDBU塩
 を単独で又は組合わせて用いることができる。有機アンモニウム塩としては、他
 にも、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウム
 , 硫酸水素テトラエチルアンモニウム、硫酸水素テトラオクチルメチルアンモニ
 ウム、硫酸水素トリドデシルメチルアンモニウム、硫酸水素トリメチルベンジル
 アンモニウム等を単独で又は組合わせて、あるいは上記DBU塩と組合わせて、
 好ましく用いることができる。

【0065】

有機ホスホニウム塩の種類も限定されないが、例えばテトラブチルホスホニウ
 ムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、トリブチル（メトキシブ
 ロピル）ホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライ
 ド、ベンジルトリオクチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウム
 ベンゾトリアゾール、トリオクチルエチルホスホニウムベンゾトリアゾール、テ
 トラフェニルホスホニウムブロマイド等を単独で又は組合わせて用いることがで
 きる。更に、テトラブチル基、テトラオクチル基、メチルトリオクチル基、ブチ
 ルトリオクチル基、フェニルトリブチル基、ベンジルトリブチル基、ベンジルト
 リシクロヘキシル基、ベンジルトリオクチル基、ブチルトリフェニル基、オクチ
 ルトリフェニル基、ベンジルトリフェニル基、ジフェニルジ（ジエチルアミノ）
 基、フェニルベンジルジ（ジメチルアミノ）基、トリフルオロメチルベンジル基
 , テトラフルオロプロピルトリオクチル基の内の一つの基を持つホスホニウムベ
 ンゾトリアゾレート又はトリルトリアゾレート等も用いることができる。

【0066】

前記ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体もしくは
 オレフィン系の熱可塑性エラストマーを、単層構造の外層の構成材料又は複層構

造の外層における内側層の構成材料として用いる場合にも、適当な方法によりアミノ基、カルボキシル基、カルボン酸の無水物残基、メチルメタクリレート基、エチルアクリレート基、グリシジルメタクリレート基、メチルアクリレート基等を付加することが好ましい。

【 0 0 6 7 】

〔各層の溶融粘度比調整手段〕

本発明においては前記のように、共押出し成形された各層の構成材料の溶融粘度が、 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 単位での測定値において、相対的に 1 : 4 0 以下の比率（即ち、一方の材料の溶融粘度を 1 とした時、他方の材料の溶融粘度が 4 0 以下であること）とされている必要がある。

【 0 0 6 8 】

このような溶融粘度比の調整を行うための手段は、例えばフッ素樹脂の種類や熱可塑性樹脂の種類をその固有の溶融粘度に注目して選定することや、これらのポリマーの平均分子量の大小により調整すること、あるいは配合剤の充填内容を考慮することによる調整等、公知の各種の溶融粘度調整方法を任意にかつバランス良く組合わせて行うものであって、一律に規定することは困難である。

【 0 0 6 9 】

一般的には、内層を構成するフッ素樹脂については、その溶融粘度をより低くする処置が目的に適い、外層を構成する熱可塑性樹脂については、その溶融粘度をより高くする処置が目的に合う。

【 0 0 7 0 】

〔共押出し成形〕

本発明において共押出し成形とは、複層構造のホースを構成する各層の構成材料を同心状に同時に押出し成形して、溶融状態下に互いに接着する押出し成形方法を言う。共押出し成形を行うためには、公知の各種の共押出しヘッド等の装置を任意に利用することができる。

【 0 0 7 1 】

図 1 に、2 層構造の燃料系ホースの共押出しに利用できる公知の 2 層共押出しヘッドの一例を示す。この共押出しヘッド 1 において、押出機接続部 2 には外層

の構成材料を押出するための図示省略の押出し機が、又、押出機接続部 3 には内層の構成材料を押出するための図示省略の押出し機が、それぞれ接続される。そして外層の構成材料は押出機接続部 2 を経由して案内路 2 a により外周側のダイ 4 へ案内され、内層の構成材料は押出機接続部 3 を経由して案内路 3 a により内周側のダイ 5 へ案内され、それぞれ押出口 6 より同心状に同時に押出し成形されるのである。

【 0 0 7 2 】

次に、図 1 に示す 2 層共押出しヘッドを利用した 2 層構造の燃料系ホースの一製造例を説明する。内層用の押出し機に E T F E のペレットを入れると共に、外層用の押出し機に P A 1 2 のペレットを入れ、いずれも溶融させた後に、240～300℃に保った上記共押出しヘッド 1 を通過させて、ダイスにより 2 層構造体を成形する。又、押出口 6 から押出された 2 層構造体を、図示省略の適宜なコルゲート成形型により冷却成形して、その少なくとも一部にコルゲート形状部を設けることができる。そして、例えば内径が 3～60 mm で、管壁部の厚さが 0.4～3.0 mm の平滑（直管状）又はそれらの少なくとも一部にコルゲート形状を設けたホースを形成する。その後、別の成形型にて加熱成形して、曲り形状をもつホースも製造できる。

【 0 0 7 3 】

図 2 に、3 層構造の燃料系ホースの共押出しに利用できる公知の 3 層共押出しヘッドの一例を示す。この共押出しヘッド 7 においては、押出機接続部 8 に中間層の構成材料を押出するための図示省略の押出し機が、押出機接続部 9 に内層の構成材料を押出するための図示省略の押出し機が、押出機接続部 10 に外層の構成材料を押出するための図示省略の押出し機が、それぞれ接続される。そして各層の構成材料は前記図 1 の場合と類似したそれぞれの案内路により 3 重構造のダイ 11, 11', 11" のそれぞれに案内され、押出口 12 より同心状に同時に押出し成形されるのである。

【 0 0 7 4 】

【実施例】

（燃料系ホースの作製）

末尾の表1～表10に列挙した実施例1～29、比較例1～6の各例に係る燃料系ホースをそれぞれ作製した。

【0075】

これらのホースは、いずれも表1～表10に示す所定の構成材料を用いた内層及び外層からなり、一部にコルゲート成形型により成形したコルゲート形状を設けた平滑ホースである。そして平滑部において、内径が25mm、総肉厚が1.2mm（内層の肉厚が0.30mm、外層の肉厚が0.90mm）とされている。又、内層が内側と外側の2層構成である場合においては、該内側と外側の2層のいずれもが0.15mmの肉厚に構成されている。

【0076】

各実施例及び比較例において、内層の構成材料については各表の「内層材」と表記した欄の○印により該当する材料種を示すように、ETFEやTHV、又はその所定の組成物あるいは所定の変性材料等を用いている。「内層材」を「内側」、「外側」と区別している場合において、2ヶ所に○印を有するものは該当材料種からなる2層構造の内層を備えることを示す。「内層材」を「内側」、「外側」と区別していない場合においても、その2ヶ所に○印を有するものは該当材料種からなる2層構造の内層を備えることを示し、その場合、表の上側欄に表記した層が内側層である。なお、表9において「化合物A」とは、前記「化5」に示す化合物である。

【0077】

外層の構成材料については、いずれも可塑剤を5重量%含むPA12を用いている。そしてこれらのPA12におけるアミノ基濃度（g当量/g）を、例えば「 8×10^{-5} 」と言う表記により、又これらのPA12の内層構成材料に対するPa・s単位で示す溶融粘度比（内層が2層構造であるときは、最も大きく溶融粘度が異なるものとの溶融粘度比）を、例えば「10」（この場合、溶融粘度が最小のものを1とした場合における溶融粘度が最大のものの相対数値が10であることを示す。）等の表記により、それぞれ各表において一括して示し、あるいは○印により該当するカテゴリーを示している。

【0078】

(燃料系ホースの評価)

上記各例に係る燃料系ホースについて、評価試験用ガソリンである「Fuel C」を封入して40°Cで168時間放置し、その後、これを排出して新規な「Fuel C」を再度封入した後40°Cで72時間放置して、この更新燃料封入体の72時間放置の前後における重量変化から、ホース1m、1日当たりの燃料透過量(g)を算出した。又、評価試験用ガソリンである「Fuel C/E 10」を用いた上記同様の燃料透過量評価も行った。これらの評価結果を各表の該当欄に示す。

【0079】

次に上記各例に係る燃料系ホースについて、これらを軸方向に沿って切ることにより4等分割し、その1分割片における内層と外層との界面を剥離させて1cm当たりの剥離力を算出することにより、内層と外層との間の接着力(N/cm)を評価した。これらの評価結果も各表の該当欄に示す。

【0080】

【表1】

			実施例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
内層材	ETFE		○	○			○	
	無水マレイン酸残基含有 ETFE				○	○		○
外層材	8×10 ⁻⁵ *2のPA 12	10*1	○		○			
		35*1		○		○		
		50*1					○	○
透過量 (g/m/1日)		Fuel C	0.019	0.021	0.021	0.022	0.029	0.034
		Fuel C/E10	0.035	0.039	0.040	0.040	0.049	0.052
接着力 (N/cm)			76	73	材料破壊	材料破壊	9	13

*1内層材に対する粘度比

*2:ナイロンのアミノ基濃度(当量/g)

【0081】

【表2】

			実施例				比較例	
			5	6	7	8	3	4
内層材	導電性 ETFE		○	○			○	
	無水マレイン酸残基含有導電性 ETFE				○	○		○
外層材	PA12 (10*1)	2×10 ⁻⁵ *2					○	○
		5×10 ⁻⁵ *2	○		○			
		8×10 ⁻⁵ *2		○		○		
透過量 (g/m/1日)		Fuel C	0.022	0.022	0.023	0.024	0.022	0.024
		Fuel C/E10	0.036	0.034	0.035	0.035	0.035	0.035
接着力 (N/cm)			72	76	材料破壊	材料破壊	15	20

【0082】

【表3】

			実施例		
			9	10	11
内層材	内側	ETFE	○		
		導電性 ETFE			○
		無水マレイン酸 残基含有導電性 ETFE			
	外側	無水マレイン酸 残基含有 ETFE	○	○	○
外層材	PA12 (10±1)	8×10 ⁻⁵ ±2	○	○	○
		2×10 ⁻⁵ ±2		○	
透過量 (g/m/1日)		Fuel C	0.010	0.021	0.01
		Fuel C/E10	0.019	0.039	0.020
接着力 (N/cm)			材料破壊	材料破壊	材料破壊

【0083】

【表4】

			実施例
			12
内層材	無水マレイン酸残基含有導電性 ETFE		○
外層材	PA12 (10*1)	$8 \times 10^{-5} * 2$	○
		$2 \times 10^{-5} * 2$	○
透過量 (g/m/1日)		Fuel C	0.022
		Fuel C/E10	0.035
接着力 (N/cm)			材料破壊

【0084】

【表5】

			実施例	
			13	14
内層材	ドデセン酸共重合導電性 ETFE		○	
	オレイン酸共重合導電性 ETFE			○
外層材	PA12 (10*1)	$8 \times 10^{-5} * 2$	○	○
透過量 (g/m/1日)		Fuel C	0.024	0.024
		Fuel C/E10	0.038	0.040
接着力 (N/cm)			材料破壊	材料破壊

【0085】

【表6】

			実施例	
			15	16
内層材	導電性 ETFE		○	
	無水マレイン酸殘基含有導電性 ETFE			○
外層材	HDPE (9*1)	8×10^{-5} *2	○	
		15×10^{-5} *2		○
透過量 (g/m/1日)		Fuel C	0.022	0.022
		Fuel C/E10	0.036	0.037
接着力 (N/cm)			61	材料破壊

【0086】

【表7】

			実施例		
			17	18	19
内層材	内側	ETFE	○		
		導電性 ETFE			○
	外側	無水マレイン酸 残基含有 ETFE	○	○	○
外層材	HDPE (9*1)	$8 \times 10^{-5} * 2$	○	○	○
		$15 \times 10^{-5} * 2$		○	
透過量 (g/m/1日)		Fuel C	0.010	0.021	0.01
		Fuel C/E10	0.019	0.039	0.020
接着力 (N/cm)			材料破壊	材料破壊	材料破壊

【0087】

【表8】

			実施例				比較例	
			20	21	22	23	5	6
内層材	導電性THV		○	○		○	○	○
	オレイン酸共重合導電性THV				○			
	THV			○				
	オレイン酸共重合THV					○		
外層材	PA12 (10*1)	2×10 ⁻⁵ *2						○
		8×10 ⁻⁵ *2	○	○	○	○		
	PA12 (50*1)	8×10 ⁻⁵ *2					○	
透過量 (g/m/1日)		Fuel C	0.029	0.027	0.030	0.029	0.038	0.037
		Fuel C/E10	0.046	0.043	0.045	0.047	0.059	0.055
接着力 (N/cm)			62	66	材料破壊	材料破壊	12	21

【0088】

【表9】

			実施例			
			24	25	26	27
内層材	化合物Aとの共重合ETFE		○			
	化合物Aとの共重合ETFE (導電性)			○		
	化合物Aとの共重合THV				○	
	化合物Aとの共重合THV (導電性)					○
外層材	PA12 (10 * 1)	8×10 ⁻⁵ * 2	○	○	○	○
透過量 (g/m/1日)		Fuel C	0.021	0.022	0.028	0.028
		Fuel C/E10	0.038	0.035	0.041	0.043
接着力 (N/cm)			材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊

【0089】

【表10】

			実施例	
			28	29
内層材	導電性THV			○
	THV		○	○
外層材	DBU塩含有PA12 (10*1)	8×10^{-5} *2	○	○
透過量 (g/m/1日)	Fuel C		0.022	0.026
	Fuel C/E10		0.040	0.044
接着力 (N/cm)			材料破壊	材料破壊

DBU塩含有PA12:カルボン酸のDBU塩を含有

【図面の簡単な説明】

【図 1】

共押出しヘッドの例を示す断面図である。

【図 2】

共押出しヘッドの例を示す断面図である。

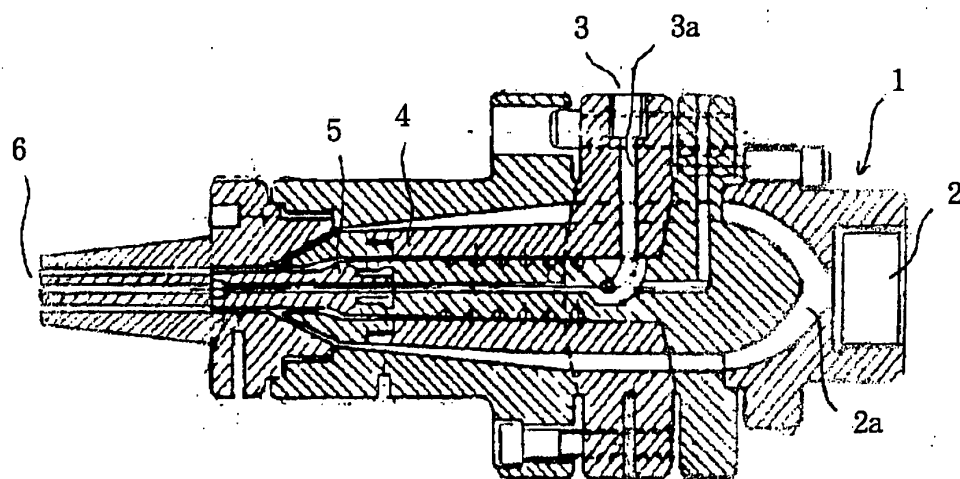
【符号の説明】

- | | |
|--------------|---------|
| 1, 7 | 共押出しヘッド |
| 2, 3, 8~10 | 押出機接続部 |
| 4, 5, 11~11" | ダイ |

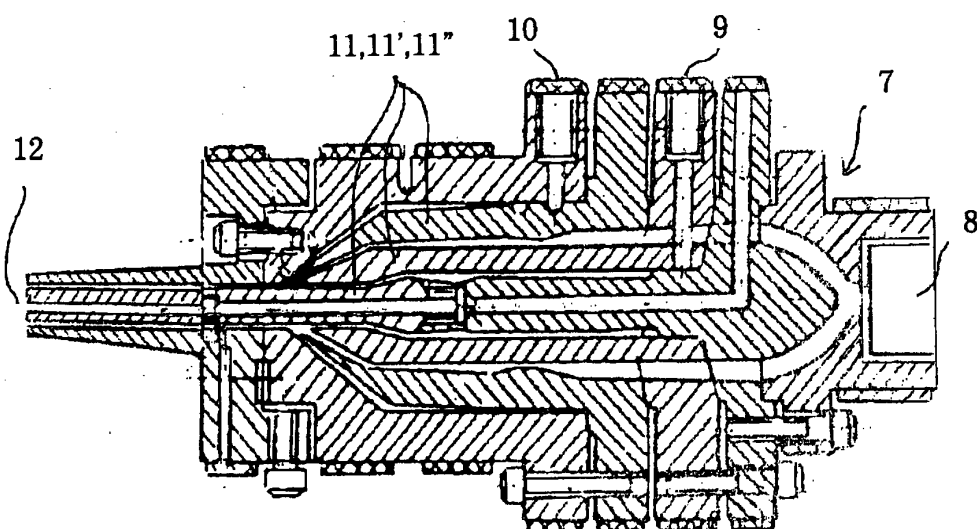
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内層に燃料バリア性の高いフッ素樹脂層を備える複層構造の燃料系ホースを共押出しする際の、各層の溶融粘度差に起因する壁部厚さの不均一を防止し、ひいては燃料バリア性の低下や外層との接着不良を防止する。

【解決手段】 フッ素樹脂を用いた単層又は複層構造の内層と、熱可塑性樹脂を用いた単層又は複層構造の外層との各層間の溶融粘度比を、 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 単位の測定値で最大 1 : 4 0 までに抑える。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000219602]

1. 変更年月日

1999年11月15日

[変更理由]

住所変更

住 所

愛知県小牧市東三丁目1番地

氏 名

東海ゴム工業株式会社